UEBER

TRIPHENYLBENZOL.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWUERDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTAET

DER

UNIVERSITAET ROSTOCK

VON

ERNST MELLIN

AUS COELN A./RH.

ROSTOCK.

CARL BOLDT'SCHE HOF-BUCHDRUCKEREI.

1891.

Referent: **Prof. Dr. Michaelis.**

Seiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0154

Das Benzol, die Stammsubstanz einer grossen Klasse natürlich vorkommender wie künstlich erzeugter Abkömmlinge, hat durch die Leichtigkeit und Präcision, mit denen die meisten Reactionen desselben verlaufen, durch die zahlreichen prächtigen Farbstoffe, die aus ihm gewonnen werden, das grösste Interesse der chemischen Wissenschaft in Anspruch genommen.

Bald entwickelte sich die Chemie des Benzols und seiner Derivate, namentlich seitdem Kekulé im Jahre 1865 durch die Aufstellung seiner Theorie der aromatischen Verbindungen ein helles Licht auf diese Körperklasse geworfen, in ausserordentlicher Weise und errang durch ihre Uebertragung auf die chemische Technik die schönsten Erfolge.

Immer kohlenstoffreichere Abkömmlinge wurden entdeckt und in den Kreis der Bearbeitung gezogen, wodurch sie in kurzer Zeit den weitesten Ausbau erfahren haben.

Erst in neuerer Zeit jedoch hat sich den Abkömmlingen des Benzols, die aus zwei oder mehreren Phenylenresten durch einfache Bindung von Kohlenstoff zu Kohlenstoff entstehen, ein erhöhtes Interesse zugewendet. So mag es denn an der Zeit und wünschenswerth scheinen, auch das bisher nur wenig untersuchte Triphenylbenzol zum Gegenstande einer Reihe von Versuchen zu machen und hierdurch zur Kenntniss dieser aromatischen Körperklasse beizutragen.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich Herrn Prof. Dr. Liebermann, meinem verehrten Lehrer, in dessen Laboratorium ich einen grossen Theil der Untersuchungen vollendete.

Im Jahre 1873 beobachteten Berthold und Engler[1] bei der Darstellung von Acetophenin, welches durch die Einwirkung von gasförmigem Ammoniak und wasserfreier Phosphorsäure auf Acetophenon und durch darauf folgende Destillation gewonnen wird, dass nach der Behandlung des Rohproductes mit Salzsäure ein unlöslicher Körper hinterblieb. Derselbe liess sich aus Aether umkrystallisiren und erhielt in Folge der Elementaranalyse die Formel:

$$C_6H_5 . C \vdots CH.$$

Ueber die Molekulargrösse konnte natürlich durch die Analyse nicht entschieden werden. Genannte Chemiker gaben jedoch dem entdeckten Körper die dreifache Molekularformel, da er sich nach ihrer Annahme auf ganz analoge Weise wie das Mesitylen aus dem Aceton durch Austritt von 3 Molekülen Wasser aus Acetophenon bildet.

Die Bildung von Triphenylbenzol wird demnach durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$3\ C_6H_5.CO.CH_3 = (C_6H_5.C \vdots CH)_3 + 3\ H_2O.$$

Dass diese Molekularformel die richtige ist, hat die Bestimmung der Dampfdichte, welche Knecht[2] ausgeführt hat, gezeigt.

Die Anwendung der wasserfreien Phosphorsäure zur Darstellung des Triphenylbenzols aus Acetophenon lieferte aber keineswegs günstige Ausbeuten. Es wurden theils syrupartige, theils harzige Producte erhalten, und nur geringe Mengen von Triphenylbenzol fanden sich in ihnen vor. So sahen sich Berthold und Engler genöthigt, nach einem anderen geeigneteren Mittel zur Wasserentziehung zu forschen. Sie fanden dasselbe in der gasförmigen Salzsäure.

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. VI. p. 638.

[2] Annalen f. Chem. u. Pharm. 202. p. 34.

Da ich mich der trocknen Salzsäure zur Darstellung meines Ausgangsmaterials bediente und ich die Angaben von Berthold und Engler vollauf bestätigt gefunden habe, setze ich ihre eigene Vorschrift[1] hierher.

„Leitet man vollkommen trockne[2] Salzsäure in Acetophenon, so wird eine bedeutende Menge derselben unter Erwärmung und Bräunung der Flüssigkeit absorbirt, und lässt man darauf das mit Salzsäure gesättigte Acetophenon mehrere Tage bei lauwarmer Temperatur[3] stehen, so findet eine bedeutende Ausscheidung einstweilen noch gelb gefärbter Krystallmassen statt. Trennt man letztere von der Mutterlauge und leitet man in diese von neuem gasförmige Salzsäure, so bildet sich nach einigen Tagen abermals eine krystallisirte Ausscheidung, und in derselben Weise kann eine dritte, vierte Ausscheidung erhalten werden, bis schliesslich circa 60% des angewandten Acetophenons sich in das feste Condensationsproduct umgewandelt hat."

Ueber die intermediären Verbindungen, welche diese Condensation bedingen, sind die Ansichten der Chemiker schwankend.

Berthold und Engler[4] geben an, dass durch die Einwirkung wasserfreier Salzsäure aus einem Molekül Acetophenon zunächst Acetenylbenzol gebildet wird, ein Körper, der zuerst von Glaser[5] dargestellt und beschrieben ist. Dieses letztere würde sich dann zu Triphenylbenzol polymerisiren, wie das Acetylen unter geeigneten Umständen zu Benzol zusammentritt.

$$3\,C_6H_5 . C : CH = (C_6H_5 . C : CH)_3.$$

[1] Ber. d. d. ch. Gesell. VII. p. 1123.

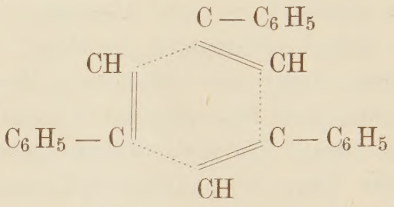
[2] Auf das Trocknen der Salzsäure ist grosser Werth zu legen, da die geringsten Spuren Feuchtigkeit die Abscheidung des Triphenylbenzols sehr verzögern und die Ausbeute vermindern.

[3] Die Temperatur von 45° habe ich nach vielen Versuchen als die geeigneteste gefunden. Anmerk. d. Verf.

[4] Ber. d. d. ch. G. VII. p. 1123.

[5] Ber. d. d. ch. G. II. p. 422.

Folgendes Schema, in dem die punktirten Linien die Bedingungen vorstellen, welche in Folge der Condensation eintreten, wird diesen Vorgang veranschaulichen:



Heyne[1] glaubt den Vorgang so auffassen zu müssen, dass zuerst Phenylchloräthylalkohol sich bildet, auf den die überschüssige Salzsäure dann erst wasserentziehend wirkt, wie folgende Gleichungen ausdrücken:

$$C_6H_5 . CO . CH_3 + HCl = C_6H_5 . C\begin{cases} OH \\ CH_3 \\ Cl \end{cases}$$

$$C_6H_5 . C\begin{cases} OH \\ CH_3 \\ Cl \end{cases} + HCl = C_6H_5 . C\begin{cases} Cl \\ CH_3 \\ Cl \end{cases} + H_2O$$

$$3\ C_6H_5 . C\begin{cases} Cl \\ CH_3 \\ Cl \end{cases} = (C_6H_5 . C . CH)_3 + 6\ HCl$$

Engler[2] tritt dieser Anschauung des Vorganges entgegen. Er führt an, dass der Körper $C_6H_5 . C . Cl_2 . CH_3$, welchen Friedel[3] isolirt und untersucht hat, durch alkoholisches Kali ein Molekül Salzsäure zwar leicht abgebe, dagegen aber das zweite Molekül, um den Austritt herbeizuführen, der andauernden Einwirkung von alkoholischem Kali im zugeschmolzenen Rohr bei höherer Temperatur (120 °) bedürfe. Es sei daher nicht anzunehmen, dass diese Verbindung bei der leicht erfolgenden Bildung von

---

[1] Ber. d. d. ch. G. VIII. p. 230.

[2] Ber. d. d. ch. G. VIII. p. 394.

[3] Bull. soc. chim. 1858 I. 3 und Compt. rend. LXVIII. p. 1192.

Triphenylbenzol als Zwischenproduct entstehe, und weist daher die Auslegung des Vorganges nach Heyne als durchaus unwahrscheinlich zurück.

Das durch seine prachtvolle Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Triphenylbenzol ist auch bei anderen Reactionen als Nebenproduct gefunden worden. So fanden Gabriel und Michael[1] bei der Abspaltung der Carboxylgruppen von der Phenenyltribenzoesäure durch Ueberleiten über glühenden Kalk Triphenylbenzol und gelangten auf diesem Wege zu der richtigen Formel der angeführten Säure. Ferner fand es sich unter den Reactionsproducten der Reduction von Acetophenon durch Jodwasserstoff und rothen Phosphor, wie Gräbe[2] angegeben hat. Merling[3] endlich führt an, dass er Triphenylbenzol durch die Einwirkung von Acetophenoncyanhydrin auf Salzsäure bei 130° erhalten habe.

Aus diesen Bildungsweisen lässt sich der Schluss ziehen, dass das Triphenylbenzol eine sehr widerstandsfähige Atomgruppirung besitzt, und in der That sind, wie im experimentellen Theile gezeigt werden wird, einige starke Oxydationsmittel ohne Wirkung auf den Kohlenwasserstoff, und bei dem nitrirten Triphenylbenzol ist selbst Chromsäure nicht im Stande, den Zerfall des Moleküls herbeizuführen.

Ehe ich nun auf meine eigenen Versuche übergehe, will ich die wenigen Derivate des Triphenylbenzols, die bisher bekannt geworden sind, vorwegnehmen.

Durch längeres Einwirken von Brom auf den in Schwefelkohlenstoff gelösten Kohlenwasserstoff haben Berthold und Engler[4] ein krystallisirendes Monobromtriphenylbenzol $C_{24} H_{17} Br$ erhalten.

---

[1] Ber. d. d. ch. Gesell. XI. p. 1007.
[2] Ber. d. d. ch. G. VII. p. 1626.
[3] Annal. d. Chem. 209. p. 3. Anmerk.
[4] Ber. d. d. ch. G. VII. p. 1123.

Dann wird von ihnen an derselben Stelle ein Trinitrotriphenylbenzol erwähnt, welches bei einem Versuche, das Triphenylbenzol durch concentrirte Salpetersäure zu nitriren, entstanden war. Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Anilin und Sublimation gereinigt und in kleinen Krystallnädelchen erhalten. Es wird jedoch von den beiden Forschern angegeben, dass andere Versuche abweichende Resultate ergeben hätten.

Endlich ist in der umfassenden Arbeit von Merz und Weith[1] über Perchlorirungen das Perchlortriphenylbenzol $C_{24}Cl_{18}$, welches durch die Einwirkung von $SbCl_5$ auf Triphenylbenzol entsteht, beschrieben.

Die bisherigen Untersuchungen über das Triphenylbenzol erstreckten sich also wesentlich nur auf die Bildungsweisen und die Molekulargrösse desselben und auf die Darstellung der oben genannten Derivate.

Vor allem fehlte es an Untersuchungen über die Stellung der Seitenketten in dem Kohlenwasserstoff und der Substituenten in den Derivaten.

In Folgendem habe ich nun verschiedene Derivate des Triphenylbenzols dargestellt und beschrieben und von einigen derselben den Beweis ihrer Constitution beizubringen versucht.

[1] Ber. d. d. ch. G. XVI. p. 2883.

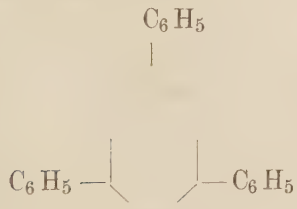
Experimenteller Theil.

Das Triphenylbenzol, welches ich zu den vorliegenden Untersuchungen verwendete, war nach dem bereits angeführten Verfahren aus käuflichem Acetophenon von mir dargestellt und aus siedendem Eisessig umkrystallisirt worden. Ich erhielt es durch diese Krystallisation in 3—4 Centimeter langen Nadeln von völliger Reinheit. Der Schmelzpunkt lag bei 170° und stimmte mit dem von Engler angegebenen überein.

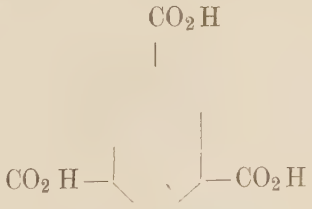
Oxydation des Triphenylbenzols.

Es darf wohl mit Sicherheit angenommen werden, dass sich die Seitenketten des Triphenylbenzols um den mittleren Kern in symmetrischer Anordnung gruppiren, da seine Entstehung aus Acetophenon eine völlige Analogie in der Bildung des Mesitylens, für welches die symmetrische Stellung der Methylgruppen bewiesen ist, besitzt.

Da aber keine experimentelle Bestätigung dieser Symmetrie vorlag, so versuchte ich Aufschluss darüber zu erhalten und hoffte durch Oxydation das Ziel zu erreichen. Gelang es mir, die Oxydation so zu leiten, dass nur die Seitenketten vorwiegend angegriffen wurden, so musste eine der bekannten Benzotricarbonsäuren entstehen. Es war also im Falle der symmetrischen Stellung die Bildung von Trimesinsäure zu erwarten.



Triphenylbenzol.



Trimesinsäure.

Verschiedene Oxydationsmittel wurden zur Anwendung gebracht, gegen die sich das Triphenylbenzol folgendermassen verhielt:

Concentrirte Salpetersäure lieferte in der Kälte und beim Kochen nur Nitrokörper, von verdünnter Salpetersäure hingegen wurde Triphenylbenzol nicht angegriffen.

Ebensowenig gelang es mir, durch mehrtägiges Kochen des feingepulverten Kohlenwasserstoffs mit einer Lösung von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure die Oxydation herbeizuführen; der Kohlenwasserstoff blieb völlig unverändert.

Ganz anders aber verlief die Oxydation bei der Anwendung von Chromsäurelösung in Eisessig als Oxydationsmittel.

Zu einer Lösung des Triphenylbenzols in Eisessig bei 50--60° wurde in kleinen Mengen eine Lösung des zehnfachen Gewichtes krystallisirter Chromsäure hinzugefügt. Es trat bei jedesmaligem Zusatze Erwärmung, starke Kohlensäureentwickelung und Grünfärbung des Gemisches ein. Nachdem alle Chromsäure eingetragen war, was etwa eine halbe Stunde in Anspruch nahm, wurde ein wenig Alkohol hinzugefügt, um die überschüssige Chromsäure zu reduciren, und darauf ein Theil des Eisessigs abdestillirt. Die zurückgebliebene Lösung wurde in eine grosse Menge Wasser gegossen, wobei eine milchige Trübung desselben entstand, und darauf mehrere Male mit Aether ausgezogen. Durch Verdunsten des Aethers wurde eine Substanz erhalten, die sich in kohlensaurem Ammoniak löste, durch Säurezusatz wiederum ausfiel und den Geruch der Benzoesäure besass. Die Ausbeute aus 1 g Triphenylbenzol belief sich auf 0,6 g dieser Säure. Dieselbe zeigte nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 120°.

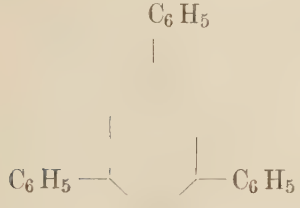
Die Analysenzahlen der bei 80° getrockneten Säure sind:

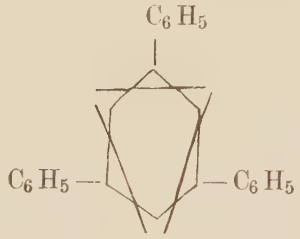
0,1992 g Substanz gaben 0,5024 g CO_2 und 0,0928 H_2O.

	Gef.:	Ber. auf $C_7H_6O_2$:
C	68,77	68,85
H	5,17	4,91

Hieraus ergiebt sich, dass unzweifelhaft Benzoesäure entstanden war.

Es ist also bewiesen, dass bei der Oxydation des Triphenylbenzols durch Chromsäure die Seitenketten sich nicht oxydiren, sondern nur der mittlere Kern, um den sich die übrigen gruppiren, angegriffen und verbrannt wird.





Reduction des Triphenylbenzols.

Dodekahydrotriphenylbenzol

$C_{24}H_{18}(H_{12})$.

Die weitgehenden Reductionen, welche in den letzten Jahren durch die andauernde Einwirkung von starker Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf Benzolabkömmlinge bei höherer Temperatur erreicht worden sind, legten mir den Gedanken nahe, diese Art der Wasserstoffeinführung auch auf das Triphenylbenzol anzuwenden.

Für die vorliegenden Versuche hielt ich ganz die Verhältnisse der Reagentien inne, welche sich durch die zahlreichen Arbeiten über Hydrirungen, besonders von Liebermann und Spiegel,[1] als die geeignetsten erwiesen und bewährt haben.

[1] Ber. d. d. ch. Ges. 22. p. 135 und p. 779.

1 g Triphenylbenzol,
1,5 g amorpher Phosphor,
6 g Jodwasserstoff (spec. Gew. 1,96)

wurden 16 Stunden lang im Schiessrohr mit langer und äusserst sorgfältig hergestellter Capillare auf 270—280° erhitzt.

Diese Röhren dürfen nicht, wie auch schon Liebermann und Spiegel vorgeschrieben haben, mit mehr als 1 g Substanz des ausserordentlich starken Druckes wegen beschickt werden.

Nachdem die Reaction beendet war, fand sich neben vielem Jodphosphonium überschüssiger Jodwasserstoff und darauf schwimmend ein zähes Oel. Dieser Röhreninhalt wurde einige Zeit mit Wasser digerirt, darauf in einem Scheidetrichter nach dem Versetzen mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction heftig durchgeschüttelt. Vermittelst Aether wurde das Oel aufgenommen und nach dem Ablassen des wässerigen Theiles die ätherische Lösung der Behandlung mit Natronlauge noch einmal unterworfen. Darauf wurde die ätherische Schicht von der wässerigen getrennt und nach dem Filtriren das Lösungsmittel verdunstet. Es hinterblieb ein farbloses, schwach aromatisch riechendes, etwas fluorescirendes Oel, das bei gewöhnlicher Zimmertemperatur sehr zähflüssig, bei 50—60° aber ziemlich dünnflüssig war. Nach längerer Zeit erstarrte es in langen Nadeln, die durch Druck wiederum schmolzen. Dieses Oel durch fractionirte Destillation zu reinigen, war der starken Zersetzung wegen, die hierbei eintrat, nicht angängig.

Die Analyse des durch Verdunsten des Aethers erhaltenen und bei 120° getrockneten Oeles ergab Zahlen, welche auf die Formel des Dodekahydrotriphenylbenzols $C_{24}H_{30}$ stimmen.

0,3482 g Substanz gaben 1,1560 g CO_2 und 0,2964 g H_2O.

	Gef.:	Ber. auf $C_{24}H_{30}$:
C	90,53	90,57
H	9,46	9,43

Bei einer zweiten Reduction, welche ich unternahm, um zu erfahren, ob das Endproduct unter denselben Reactionsbedingungen immer dasselbe sei, benutzte ich niedrigsiedenden Petroläther zum Ausschütteln und verfuhr im übrigen wie oben.

Die Analyse der so erhaltenen und bei 120° getrockneten Substanz stimmt mit der vorigen vollkommen überein.

0,2211 g Substanz gaben 0,7346 g CO_2 und 0,1995 g H_2O.

	Gef.:	Ber.:
C%	90,60	90,57
H%	10,02	9,43

Das Dodekahydrotriphenylbenzol ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin, Eisessig, heissem Alkohol, weniger in kaltem.

Das Dodekahydrotriphenylbenzol nähert sich in seinem Verhalten den Paraffinen. Kalte concentrirte Schwefelsäure ist ohne Einwirkung auf dasselbe. Beim Behandeln des Hydrürs mit heisser concentrirter Schwefelsäure tritt schweflige Säure auf und es bildet sich Sulfosäure, die nach der Neutralisation der siedenden, mit Wasser etwas verdünnten Lösung mit Baryumcarbonat, in der abfiltrirten Lösung sich als Baryumsalz vorfand und auf Zusatz von vielem Alkohol ausfiel.

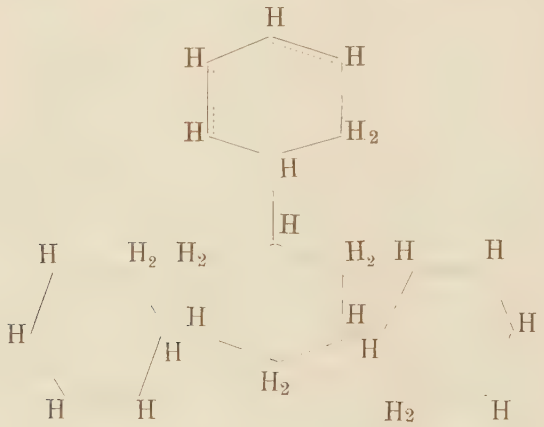
Concentrirte abgeblasene Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 war in der Kälte unwirksam, obgleich die Säure etwas gelb gefärbt wurde. Erst beim Kochen löste sich das Hydrür auf unter Bildung von Nitroproducten, die durch Zusatz von Wasser ausfielen.

Längeres Einwirken von Brom war ohne Erfolg.

Ein Versuch, der unter denselben Oxydationsbedingungen wie bei dem Triphenylbenzol ausgeführt

wurde, zeigte, dass die Einwirkung der Chromsäure schwieriger erfolgt und erst beim Kochen von statten geht, wobei gleichfalls Benzoesäure entsteht. Dieselbe wurde durch ihren Schmelzpunkt (120°) und durch ihre Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen identificirt.

Diese Indifferenz des Hydrürs gegen Chromsäure, von der Triphenylbenzol auf's heftigste unter Oxydation des mittleren Kernes angegriffen wird, lässt den Schluss zu, das sechs der addirten Wasserstoffe in diesen mittleren Kern unter Lösung der doppelten Bindungen eingetreten sind.



Hierbei fand ich also bestätigt, was sich schon aus A. von Baeyer's[1] Versuchen über das Mesitylenhexahydrür ergiebt, dass die Wasserstoffe am leichtesten an den Bindungsstellen der Seitenketten und benachbart hierzu eintreten.

Eikosihydrotriphenylbenzol.

$C_{24}H_{18}(H_{20})$.

Dieses Hydrür war entstanden, als die Reduction unter denselben Bedingungen, wie vorher ausgeführt, jedoch 32 statt 16 Stunden auf 280° erhitzt war.

[1] Ber. d. d. ch. Ges. II. p. 21.

Es wurde auch auf dieselbe Weise gereinigt und bei 120° getrocknet.

0,2752 g Substanz gaben 0,8840 g CO_2 und 0,2917 g H_2O.

	Gef.:	Ber. auf $C_{24}H_{38}$:
C%	87,60	88,34
H%	11,78	11,65

Das Eikosihydrotriphenylbenzol bildet ein etwas dünnflüssigeres Oel wie das vorige und scheidet wie dieses nach längerem Stehen Kryställchen aus. Es ist löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Ligroïn.

Nitrirung des Triphenylbenzols.

Wie ich schon eingangs erwähnt habe, führt Engler an, dass er bei der Nitrirung des Triphenylbenzols durch concentrirte Salpetersäure neben anderen Nitroproducten ein Trinitrotriphenylbenzol erhalten habe, das nach seiner Angabe sublimirbar und durch Krystallisiren aus Anilin zu reinigen ist und so gereinigt analysirt wurde. Er habe es jedoch nur einmal erhalten und andere Darstellungsversuche hätten abweichende Resultate ergeben.

In Hinsicht auf diese noch unklaren Angaben studirte ich die Einwirkung von Salpetersäure auf Triphenylbenzol.

1 g Triphenylbenzol wurde in 15 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 unter Kühlen und Umschütteln nach und nach eingetragen. Es löste sich nach einiger Zeit vollkommen klar, worauf die Lösung in eine grössere Menge kalten Wassers eingegossen wurde. Hierbei schied sich das entstandene Nitroproduct in gelben Flocken ab. Dasselbe wurde abfiltrirt und, nachdem es mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und darauf mit Wasser gewaschen worden war, getrocknet.

Versuche, dieses Nitroproduct in Krystallen zu erhalten, scheiterten; ich musste mich damit begnügen,

dasselbe in Benzol zu lösen und nach dem Filtriren durch Ligroïn auszufällen.

Die Sublimationsfähigkeit, welche Berthold und Engler zur Reinigung ihres Trinitrotriphenylbenzols angewendet haben, konnte ich an meinem Nitroproducte nicht beobachten. Bei einem Versuche in dieser Richtung verpuffte die Substanz kurz nach dem Schmelzen.

Die Substanz wurde bei 80° getrocknet und ergab folgende Analysenzahlen.

I. 0,1915 g Substanz gaben 0,3990 g CO_2 und 0,0529 g H_2O.

II. 0,2523 g Substanz gaben 26,7 ccm N bei 770 mm Barom. und 19°.

Hieraus gefunden:

C%	56,81
H%	3,06
N%	12,38

Auf eine Formel lässt sich dieses Resultat nicht berechnen, und es war also bei dieser Art der Nitrirung ein Gemenge verschiedener Nitrirungsstufen, die von einander weder durch Sublimation noch durch Krystallisation zu trennen waren, entstanden.

Das Nitroproduct ist löslich in Benzol, Eisessig, Aether, Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

Es zeigt einen unscharfen Schmelzpunkt von etwa 130° unter Zersetzung.

In der Hoffnung, die höhere Nitrirungsstufe, welche sich offenbar in obigem Gemenge neben niedrigeren befand, in vorwiegender Menge zu erhalten, untersuchte ich die Einwirkung der concentrirten Salpetersäure auf Triphenylbenzol beim Kochen.

1 g Triphenylbenzol wurde in überschüssige heisse Salpetersäure (ca. 20 g) vom spec. Gew. 1,52 unter fortwährender Erwärmung eingetragen und eine Stunde

lang gekocht. Darauf verfuhr ich mit der klaren Lösung in derselben Weise wie bei der vorher beschriebenen Nitrirung.

Auch hier scheiterten die Versuche einer Reinigung durch Krystallisation oder Sublimation.

Die Analysenzahlen des bei 80° getrockneten aus Benzol durch Ligroïn gefällten Körpers sind:

0,1589 g Substanz gaben 17,3 ccm N bei 767,4 mm Barom. und 20,5°.

Gefunden:

12,60% N.

Es ist dies ein Ergebniss, welches mit dem der ersten Nitrirung vollkommen übereinstimmt.

Durch diese Versuche kam ich zu der Ueberzeugung, dass durch die Einwirkung concentrirter Salpetersäure allein auf Triphenylbenzol ein einheitliches Nitroderivat zu erhalten nicht möglich ist.

Durch die Einwirkung von Salpetersäure auf den in Eisessig gelösten Kohlenwasserstoff hingegen gelang es mir, zwei einheitliche Nitroproducte zu erhalten.

Die Analysen beweisen, dass diese beiden Nitroproducte gleiche Zusammensetzung besitzen. Es ist mir aber nicht möglich gewesen, den Unterschied in der Constitution dieser nur durch Löslichkeit und Schmelzpunkt von einander verschiedenen Körper festzustellen. In der Folge werde ich daher die Derivate des einen a-, die des anderen b-Derivate nennen.

a-Tetranitrotriphenylbenzol.

$C_{24}H_{14}(NO_2)_4$.

Darstellung: 1 g Triphenylbenzol in 20 g Eisessig unter Erwärmung gelöst, wurde mit einem grossen Ueberschuss (20 g) abgekühlter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48, die von salpetriger Säure befreit war, nach und nach versetzt und einige Zeit (ca. ½ Stunde) gekocht.

Schon während des Erhitzens, besonders aber beim Erkalten des Gemisches scheidet sich in geringer Menge ein gelblich gefärbter Körper in krystallinischen Nadelbüschelchen ab. Derselbe wurde abfiltrirt und mit Eisessig, Sodalösung und Wasser nach einander gewaschen.

Dieses Nitroproduct ist in fast allen gebräuchlicheren Lösungsmitteln selbst beim Kochen nur spurenweise löslich. In geringem Maasse löst es sich in kochendem Eisessig und Amylalkohol.

Dagegen kann es aus Nitrobenzol, Anilin und vor allem aus Benzoesäureäthylester in hellgelben Nädelchen erhalten werden.

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt über 370°. Bei höherem Erhitzen tritt Verpuffung ein, indem eine schwammige Kohle hinterbleibt.

Die aus Benzoesäureäthylester umkrystallisirte Substanz ergab bei der Analyse Zahlen, die mit der Formel $C_{24}H_{14}(NO_2)_4$ vollkommen übereinstimmen.

I. 0,3443 g Substanz gaben 0,7500 g CO_2 und 0,1043 g H_2O.

II. 0,1502 g Substanz bei 120° getrocknet gaben 15 ccm N bei 763 mm Barom. und 18°.

III. 0,2357 g Substanz gaben 24 ccm N bei 757,4 mm Barom. und 23°.

	Gefunden:			Ber. auf $C_{24}H_{14}(NO_2)_4$:
	I.	II.	III.	
C %	59,40	—	—	59,25
H %	3,30	—	—	2,88
N %	—	11,62	11,51	11,52

a-Tetramidotriphenylbenzol.

$C_{24}H_{14}(NH_2)_4$.

a-Tetranitrotriphenylbenzol wurde mit granulirtem Zinn und Salzsäure unter Zusatz einer geringen Menge Eisessig so lange erwärmt, bis alles in Lösung gegangen

war und die Lösung in Wasser gegossen klar blieb. Sodann wurde vom übrig gebliebenen Zinn abdecantirt und die Lösung zur Trockne verdampft, wobei sich schöne Nadeln des Zinndoppelsalzes abschieden. Durch Wasser wurde die feste Salzmasse aufgelöst und mittels Schwefelwasserstoff das Zinn entfernt. Aus dem Filtrate schied sich durch Uebersättigen mit Natronlauge die Base ab. Mit Aether ausgeschüttelt ging sie vollständig in ihn über und ertheilte ihm eine schwach gelbliche Farbe mit bläulicher Fluorescenz. Der ätherischen Lösung wurde nun durch Versetzen mit verdünnter Salzsäure die Base entzogen. Ammoniak fällte aus der filtrirten, vom Aether getrennten, salzsauren Lösung der Base letztere in weissen Flocken aus, die auf dem Filter bis zum völligen Verschwinden der Chlorreaction mit heissem Wasser ausgewaschen wurde.

Durch ein derartiges Verfahren fiel die Base in weissen Flocken aus, welche sich aber nach dem Trocknen in kurzer Zeit oberflächlich färben.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt erhielt ich die Amidoverbindung in körnig-krystallinischem Zustande, mit dem Schmelzpunkte 137—138°.

Der Schwerverbrennlichkeit wegen musste ich diese Substanz mit Bleichromat verbrennen.

I. 0,1829 g der bei 90° getrockneten Substanz gaben 0,5261 g CO_2 und 0,1038 g H_2O.

II. 0,2286 g Substanz gaben 30,3 ccm N bei 760,6 mm Barom. und 24°.

	Gef.:		Ber. auf $C_{24}H_{14}(NH_2)_4$:
	I.	II.	
C %	78,44	—	78,67
H %	6,30	—	6,01
N %	—	14,96	15,32

Die Base ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol löslich, in Wasser und Ligroïn unlöslich. Die Lösung der

frisch gefällten Base in Aether ist farblos mit blauer Fluorescenz; die Lösung in Alkohol ist anfangs kaum gefärbt, wird aber schnell gelb bis dunkelgelb.

Salze des a-Tetramidotriphenylbenzols.

Das Chlorhydrat schied sich aus der getrockneten und gut gekühlten ätherischen Lösung der Base beim Durchleiten von Salzsäuregas als weisses schillerndes Krystallpulver aus, welches sich der mikroskopischen Betrachtung als ein Haufwerk kleiner Täfelchen darstellte.

Beim Versuche, dieselben abzufiltriren, zeigten sie sich aber so zerfliesslich, dass von einer Analyse Abstand genommen werden musste.

Ebenso zerfliesslich sind die auf gleiche Weise gefällten Salze der Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff- und Schwefelsäure.

Beim langsamen Verdunsten einer wässerigen Lösung genannter Salze im Exsiccator wurden schmierige Krusten erhalten.

Aus der salzsauren Lösung fällt eine alkoholische Lösung von Platinchlorid beim Zusatz von Alkohol das Chloroplatinat $C_{24}H_{14}(NH_2 . HCl)_4 . (PtCl_4)_2$ in hellgelben Flocken, die sich in der erwärmten Lösung und beim Trocknen unter Abscheidung von Platin zersetzen.

Goldchlorid bewirkt ebenfalls eine Fällung, die sich jedoch unter Abscheidung eines Goldspiegels in der kalten Lösung schon zersetzt.

Mit oxydirenden Mitteln giebt eine Lösung des salzsauren Salzes folgende Reactionen:

Mit frisch gefälltem Braunstein zusammengebracht, oxydirt sich die wässerige Lösung sofort, wodurch eine äusserst intensive röthlich violette Färbung entsteht.

Eine Lösung von saurem chromsaurem Kali wirkt ebenfalls in der Kälte ein, indem bei einem geringen Zusatze ebenfalls Violettfärbung eintritt, bei grösserem

aber ein schwarzer Körper sich abscheidet, der in Aether und Alkohol unlöslich ist und durch Chlorkalklösung unter Säurezusatz braun wird.

Mit Eisenchlorid entsteht anfangs eine braungrüne, nach einiger Zeit ebenfalls violette Färbung.

Chlorkalklösung fällt einen braunen Körper aus.

Das Pikrat der Base wurde durch kurzes Aufkochen einer alkoholischen Lösung der Base mit Pikrinsäure und Eingiessen der Lösung in Wasser erhalten, wodurch es als flockiger Niederschlag sich ausschied, der aus verdünntem Alkohol oder besser aus Benzol-Ligroïnmischung umkrystallisirt werden konnte.

a-Octacetyltetramidotriphenylbenzol.

$$C_{24}H_{14}\left(N{<}\begin{matrix}CO\,.\,CH_3\\CO\,.\,CH_3\end{matrix}\right)_4.$$

Diese völlig acetylirte Verbindung des a-Tetramidotriphenylbenzols ist auf folgende Weise dargestellt worden:

0,5 g a-Tetramidotriphenylbenzol,
1,2 g entwässertes Natriumacetat,
9—10 g Essigsäureanhydrid

wurden 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei nach und nach alles in Lösung ging. Hierauf wurde die klare Lösung mit Eisessig versetzt, einige Male aufgekocht, heiss filtrirt und mit viel Wasser verdünnt.

Nach einiger Zeit schied sich ein weisser Niederschlag ab, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Die so erhaltene Verbindung krystallisirt in mikroskopischen Nädelchen, die bei 156—158° schmelzen.

Die Analysenzahlen sind:

I. 0,1743 g Substanz gaben 0,4382 g CO_2 und 0,0908 g H_2O.

II. 0,1934 g Substanz gaben 13,8 ccm N bei 762 mm Barom. und 21°.

	Gef.		Ber. auf
	I.	II.	$C_{40}H_{38}N_4O_8$:
C %	68,56	—	68,37
H %	6,01	—	5,41
N %	—	8,26	7,97

Die gefundenen Zahlen stimmen mit der Berechnung überein, wonach die Formel der Acetylverbindung die obige ist.

Ein auffallendes Resultat ist es, dass das Tetramidotriphenylbenzol bei der Acetylirung unter obigen Verhältnissen im Stande ist, nicht blos vier, sondern acht Acetylgruppen aufzunehmen und somit alle Wasserstoffe der Amidgruppen durch Acetyl zu ersetzen. Jedoch scheinen derartige Acetylverbindungen bei den mehrkernigen Benzolabkömmlingen leicht einzutreten. So hat Gerber[1] angegeben, dass dies beim Benzidin und Orthotoluidin ebenfalls der Fall ist.

a-Tetramethyltetramidotriphenylbenzol.

$C_{24}H_{14}(NH.CH_3)_4$.

Dieser Körper entstand, indem ich Tetramidotriphenylbenzol in absolutem Alkohol gelöst mit der berechneten Menge von alkoholischem Natron und Jodmethyl eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzte. Die anfangs dunkelgelbe bläulich fluorescirende Lösung wird heller und verliert ihre Fluorescenz fast ganz.

Nach der angegebenen Zeit wurde der Ueberschuss von Jodmethyl und ein Theil des Aethylalkohols abdestillirt und die Lösung filtrirt, um Spuren harziger Producte, welche sich gebildet hatten, zu entfernen.

Unter Umschütteln wurde dieses Filtrat in Wasser gegossen, wodurch sich die Methylblase als flockiger Niederschlag abschied.

[1] Bericht. d. d. ch. G. 21. p. 746.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt erhielt ich sie als pulverigen Niederschlag von schwach gelber Farbe mit dem Schmelzpunkte 129—130°.

Die Stickstoffbestimmung der vier Tage im Luftpumpenexsiccator getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,1329 g Substanz gaben 16 ccm N bei 757,7 mm Barom. und 24°.

	Gef.:	Ber. auf $C_{24}H_{14}(NH.CH_3)_4$:
N	13,53	13,27

Die Methylbase ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich dagegen in Ligroïn und Wasser.

Mit oxydirenden Mitteln entstehen dieselben Reactionen wie bei der Amidoverbindung.

Die Salze dieser Base scheinen weniger zerfliesslich wie die des Tetramidotriphenylbenzols zu sein, jedoch reichte meine Substanz bei weitem nicht aus, um über qualitative Versuche hinauszugehen.

Eine zweite Reihe von Derivaten leitet sich vom b-Tetranitrotriphenylbenzol ab, welches sich in der von dem oben beschriebenen a-Tetranitrotriphenylbenzol abfiltrirten Nitrirungsflüssigkeit vorfand.

b-Tetranitrotriphenylbenzol.

$C_{24}H_{14}(NO_2)_4$.

Nachdem ich das Triphenylbenzol auf die oben beschriebene Weise nitrirt und das unlösliche a-Tetranitrotriphenylbenzol abfiltrirt hatte, goss ich das Filtrat in viel Wasser ein. Es schieden sich hierdurch hellgelbe Flocken ab, welche abfiltrirt und mit verdünnter Sodalösung und Wasser bis zur Entfernung der Säuren ausgewaschen wurden.

Nach dem Trocknen wurde diese Verbindung in heissem Alkohol gelöst, wobei sich noch eine geringe Menge des erwähnten a-Tetranitrotriphenylbenzols ausschied. Nachdem diese abfiltrirt war, wurde durch geeigneten Zusatz von Wasser zum heissen Filtrat das b-Tetranitrotriphenylbenzol in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln erhalten.

Analyse der bei 90° getrockneten Substanz:

I. 0,2822 g Substanz gaben 0,6136 g CO_2 und 0,0827 g H_2O.

II. 0,1727 g Substanz gaben 17 ccm N bei 765 mm Barom. und 18°.

	Gef.:		Ber. auf
	I.	II.	$C_{24}H_{14}(NO_2)_4$:
C %	59,29	—	59,25
H %	3,25	—	2,88
N %	—	11,49	11,52

Das b-Tetranitrotriphenylbenzol ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und schmilzt bei 108° unter Zersetzung. Auf dem Platinblech rasch erhitzt, verpufft es.

Oxydation des b-Tetranitrotriphenylbenzols.

Durch die Oxydation hoffte ich zu Nitrosäuren zu gelangen, welche einen Aufschluss über die Vertheilung der Nitrogruppen in der angeführten Verbindung zu erhalten ermöglichen würden.

Das Nitroproduct wurde in Eisessig gelöst und eine Lösung von Chromsäure in Eisessig hinzugegeben. Erst nach mehrstündigem Kochen war eine geringe Grünfärbung des Oxydationsgemisches wahrzunehmen.

Nachdem das Kochen sieben Stunden lang fortgesetzt war, destillirte ich einen Theil des Eisessigs ab und goss

die übrig gebliebene Lösung in Wasser. Hierbei schied sich ein flockiger Niederschlag aus, welcher abfiltrirt und mit Ammoniak gekocht wurde.

Es stellte sich heraus, dass dieser Niederschlag wiederausgeschiedenes Ausgangsproduct war, welches nur gut gereinigt und fast weiss geworden war.

In der ammoniakalischen Lösung und im essigsauren Filtrate war nicht die Spur einer stickstoffhaltigen Säure nachzuweisen, obgleich ein Theil des Nitroproductes nicht wiedergewonnen werden konnte.

b-Tetramidotriphenylbenzol.

$C_{24}H_{14}(NH_2)_4$.

Bei der Reduction des b-Tetranitrotriphenylbenzols verfuhr ich etwas anders wie bei der oben beschriebenen Reduction des a-Tetranitrotriphenylbenzols.

Ich löste das Nitroproduct in Eisessig auf und fügte zu dieser bis zum Kochen erhitzten Lösung reines, granulirtes Zinn, wobei unter stürmischer Wasserstoffentwickelung die Reduction eintrat.

Nachdem eine Probe in Wasser keinen Niederschlag mehr hervorrief, destillirte ich einen Theil des Eisessigs ab und beendete die Reduction durch Hinzufügen von Salzsäure.

In dieser Weise musste ich verfahren, weil das b-Tetranitrotriphenylbenzol einen sehr niedrigen Schmelzpunkt besitzt und sich in Folge dessen bei der Reduction durch Zinn und Salzsäure allein durch die Erwärmung zu Klumpen zusammenballt, die nur sehr langsam den nascirenden Wasserstoff aufnehmen.

Die weiteren Operationen waren analog denen, die bei dem a-Tetramidotriphenylbenzol zur Anwendung gekommen waren. Die durch Wasser verdünnte Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff entzinnt und darauf zu einem kleinen Volumen eingedampft, die Base der durch Natronlauge alkalisch gemachten Flüssigkeit durch Aus-

schütteln mit Aether entzogen und, nachdem verdünnte Salzsäure aus dem letzteren die Base aufgenommen hatte, aus der filtrirten sauren Lösung die reine Substanz durch Ammoniak gefällt.

Nachdem sie durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohohl noch einmal gereinigt war, wurde die Feuchtigkeit durch mehrtägiges Stehen im Saugeexsiccator entfernt.

Die Analyse der so gereinigten Substanz ergab die mit der Berechnung völlig übereinstimmenden Zahlen:

I. 0,2116 g Substanz gaben 0,6010 CO_2 und 0,1176 g H_2O.

II. 0,3076 g Substanz gaben 39.5 ccm N bei 763,4 mm Barom. und 20°.

III. 0,1624 g Substanz gaben 0,4663 g CO_2 und 0,0931 g H_2O.

IV. 0,1202 g Substanz gaben 16,5 ccm N bei 750 mm Barom. und 22°.

	Gef.:				Ber. auf
	I.	II.	III.	IV.	$C_{24}H_{14}(NH_2)_4$:
C %	77,45	—	78,30	—	78,67
H %	6,17	—	6,36	—	6,01
N %	—	14,82	—	15,52	15,32

Von diesen Analysen sind I. und II. mit pulverigem Kupferoxyd, III. und IV. hingegen mit Bleichromat ausgeführt worden.

Das b-Tetramidotriphenylbenzol ist in seinen Reactionen nicht wesentlich unterschieden von dem a-Tetramidotriphenylbenzol.

Es ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und ertheilt den ersten beiden Lösungsmitteln eine bläuliche Fluorescenz.

Aus verdünntem Alkohol wurden kleine, körnige Kryställchen erhalten, die den Schmelzpunkt 96—97° unter Zersetzung zeigten.

In einer salzsauren Lösung des b-Tetramidotriphenylbenzols rufen oxydirende Mittel folgende Reactionen hervor:

Frisch gefällter Braunstein giebt eine blauviolette Färbung, während die des a-Amidokörpers mehr röthlich ist.

Dieselbe Färbung giebt Eisenchlorid, wobei anfangs eine grünlich-gelbe Färbung auftritt.

Violette Färbung ruft auch eine Lösung von saurem chromsaurem Kali hervor, ein Ueberschuss bewirkt die Fällung eines schwarzen in Aether und Alkohol unlöslichen Körpers.

Chloranil blieb ohne Einwirkung auf die in Eisessig gelöste Substanz.

Salze des b-Tetramidotriphenylbenzols.

Aus der absoluten ätherischen Lösung der Base fällen Säuren die entsprechenden Salze, die aber noch zerfliesslicher sind wie die des a-Tetramidotriphenylbenzols. Platinchlorird und Goldchlorid fällen unter Zusatz von Alkohol aus der Lösung des salzsauren Salzes gelbe Flocken, welche sich rasch zersetzen.

Pikrat der Base.

$C_{24}H_{14}(NH_2)_4 + 4\,C_6H_2(NO_2)_3OH.$

Diese Verbindung der Amidobase mit 4 Molekülen Pikrinsäure erhielt ich durch Kochen der alkoholischen Lösung des Amidokörpers mit Pikrinsäure und Eingiessen derselben in Wasser in dunkelgelben Flocken, die durch Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroïnmischung gereinigt werden konnten.

Das Pikrat ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, etwas löslich in Wasser, fast gar nicht in Ligroïn. Es zeigte einen Schmelzpunkt von 137—138° unter Braunfärbung, bei höherem Erhitzen zersetzt es sich völlig.

Die Stickstoffanalyse des sehr schwer verbrennlichen Körpers beweist die Richtigkeit obiger Formel.

0,1809 g Substanz gaben 27,2 ccm N bei 758 mm Barom. und 25°.

	Gefunden:	Ber. auf: $C_{24}H_{14}(NH_2)_4(C_6H_3N_3O_7)_4$
N%	16,83	17,31

b-Octacetyltetramidotriphenylbenzol.

$$C_{24}H_{14}\left(N<\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right)_4.$$

Diese ebenfalls völlig acetylirte Verbindung wurde erhalten durch 5—6 stündiges Kochen von 0,5 g b-Tetramidotriphenylbenzol, 1,5 g entwässertes Natriumacetat und 12 g Essigsäureanhydrid.

Nach Verlauf dieser Zeit wurde Eisessig hinzugegeben, einigemale aufgekocht und die Acetylverbindung durch Wasser ausgefällt.

Aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt und einige Tage im Exsiccator getrocknet, hatte die Substanz folgenden Stickstoffgehalt:

0,1133 g Substanz gaben 8,4 ccm N bei 763 mm Barom. und 21°.

	Gefunden:	Ber. auf $C_{24}H_{14}(N=C_4H_6O_2)_4$:
N %	8,51	7,97

Die Acetylverbindung ist völlig weiss, der Schmelzpunkt liegt bei 142—143°. Sie ist löslich in Alkohol, Aether und Eisessig und aus einer verdünnten Lösung des letzteren krystallisirt sie in kantigen Körnchen aus.

Durch kalte verdünnte Kalilauge und durch verdünnte Salzsäure werden die Acetylgruppen in der Kälte nur nach längerer Zeit, beim Erwärmen hingegen rasch abgesprengt.

b-Tetramethyltetramidotriphenylbenzol.

$$C_{24}H_{14}(NH.CH_3)_4.$$

Bei dem Kochen einer alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischem Natron und Jodmethyl beobachtete ich dieselben Erscheinungen wie bei dem oben beschriebenen a-Methylat.

Die anfangs braune Lösung wurde heller und verlor die Fluorescenz.

Nachdem das überschüssige Jodmethyl und ein Theil des Alkohols entfernt war, fiel die Base beim Eingiessen der Lösung in kaltes Wasser in fast weissen Flocken aus, die sich beim Trocknen dunkler färbten. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde die Base rein erhalten.

Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Körpers ergab:

0,2284 g Substanz gaben 26,4 ccm N bei 757 mm Barom. und 20°.

	Gefunden:	Ber. auf $C_{24}H_{24}(NH.CH_3)_4$:
N%	13,23	13,27

Die Methylbase ist löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroïn und besitzt den Schmelpunkt 134—135°.

Das Pikrat, welches auf gleiche Weise wie bei dem vorher beschriebenen Körper erhalten worden war, zeigte eine dunkelgelbe Farbe. Es war löslich in Alkohol, Aether, Benzol und wenig löslich in Wasser.

Der Schmelzpunkt lag bei 117°, wobei Zersetzung eintrat.

Vom b-Tetramidotriphenylbenzol erhielt ich ferner folgendes Derivat, welches nicht näher untersucht werden konnte.

Durch tagelanges Kochen der absolut ätherischen Lösung der Base mit der berechneten Menge Phenylsenföl schied sich aus der anfangs klaren Lösung ein gelber, derb krystallinischer Körper aus.

In Aether, Benzol und Alkohol ist derselbe in der Kälte wenig löslich. Aus heissem Alkohol konnte er umkrystallisirt werden und schmolz bei 152°.

Dieser Körper ist wohl ein b-Triphenylbenzoltetraphenylsulfoharnstoff.

$$C_{24}H_{14}(NH.SC.NH.C_6H_5)_4.$$

Sulfonsäuren sind von dem Triphenylbenzol bisher noch nicht erhalten worden. Es ist mir nun gelungen, durch die Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Triphenylbenzol zwei verschiedene Sulfonsäuren darzustellen.

Triphenylbenzoldisulfosaures Baryum.

$C_{24}H_{16}(SO_3)_2Ba$.

Feingepulvertes Triphenylbenzol trug ich in schwach rauchende Schwefelsäure ein. Beim Erwärmen auf 100 bis 110° ging nach und nach Alles in Lösung und die Schwefelsäure nahm dabei eine dunkelviolette Färbung an.

Das Gemisch wurde darauf in Wasser gegossen und mit kohlensaurem Baryt in der Siedhitze neutralisirt. Aus dem Filtrate schied sich beim Eindampfen das Baryumsalz der Sulfosäure in Form krystallinischer Krusten ab. Seiner Leichtlöslichkeit wegen gelang es mir nicht, das triphenylbenzoldisulfosaure Baryum aus Wasser umzukrystallisiren. Aus verdünntem Alkohol konnte ich das Salz in kleinen völlig weissen Kryställchen erhalten.

Da ich auf eine Krystallwasserbestimmung unter diesen Umständen verzichten musste, habe ich das Salz längere Zeit bei 120—130° getrocknet.

Die Baryumbestimmung zeigte, dass Triphenylbenzoldisulfosaures Baryum vorlag.

0,2174 g Substanz gaben 0,0842 g Baryumsulfat.

	Gefunden:	Ber. auf $B_{24}H_{16}(SO_3)_2Ba$.:
Ba%	22,76	22,79

Triphenylbenzoldisulfosaures Kalium.

$C_{24}H_{16}(SO_3K)_2$.

Zur Ueberführung des auf die angegebene Weise erhaltenen Baryumsalzes in das Kaliumsalz versetzte ich die wässerige Lösung des ersteren in der Siedhitze mit einer verdünnten Lösung von Kaliumsulfat, bis eine Probe keinen Baryt mehr anzeigte.

Das in Lösung befindliche Kaliumsalz der Disulfosäure wurde vom ausgeschiedenen Baryumsulfat abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingedampft.

Ausgebildete Krystalle schieden sich beim Erkalten nicht ab, sondern nur etwas gefärbte Salzkrusten, welche in Wasser leicht löslich waren.

Triphenylbenzoltrisulfosäure.

$C_{24}H_{15}(SO_3H)_3$.

10 g feingepulvertes Triphenylbenzol wurde allmälig in 30 g stark rauchende Schwefelsäure unter beständigem Umschütteln eingetragen.

Nachdem Alles hinzugegeben war, erwärmte ich die Masse 20 Minuten auf 60—70°. Das zuerst zähflüssige Gemisch wurde in kurzer Zeit dünnflüssiger und färbte sich violett.

Nach dem Erkalten erstarrte die Reactionsmasse zu einem schillernden Krystallbrei, der sich bis auf geringe Spuren nicht angegriffenen Triphenylbenzols in Wasser mit gelblicher Farbe klar löste.

Die wässerige Lösung der Sulfosäure wurde filtrirt und auf dem Wasserbade möglichst weit eingeengt. Schon während des Eindampfens, besonders aber beim Abkühlen scheidet sich die freie Sulfosäure in hübschen, derben Krystallen, die etwas gefärbt sind, ab.

Durch Aufstreichen auf ungebrannte Porcellanplatten und Einlegen derselben in einen auf 110° gebrachten Trockenschrank wurde die Sulfosäure fast frei von Schwefelsäure erhalten.

Die Sulfosäure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in verdünnter Schwefelsäure, nicht löslich in absolutem Aether. An der Luft zerfliesst sie in kurzer Zeit. Ihr Schmelzpunkt liegt bei ca. 298°.

Triphenylbenzoltrisulfosaures Baryum.

$(C_{24}H_{15}(SO_3)_3)_2Ba_3$.

Dieses Salz wurde durch Neutralisiren der Lösung obiger Sulfosäure mit kohlensaurem Baryt, Filtration und Eindampfen der erhaltenen Lösung dargestellt.

Es krystallisirt beim langsamen Eindampfen aus Wasser in kurzen, dicken Nadeln, aus verdünntem Alkohol in langen, feinen Nadeln von weisser Farbe.

Es ist zusammengesetzt

$(C_{24}H_{15}(SO_3)_3)_2Ba_3 + 8\,aq.$

Krystallwasserbestimmung.

Bei 150° verloren 0,3347 g lufttrockene Substanz 0,0279 g H_2O.

	Gefunden:	Ber. auf obige Formel:
H_2O %	8,33	8,77

Ferner gaben 0,2520 g Substanz, getrocknet bei 150°, 0,1176 g Baryumsulfat.

II. 0,8638 g Substanz bei 150° getrocknet gaben 0,4006 g Baryumsulfat.

	Gefunden:		Ber. auf
	I.	II.	$(C_{24}H_{15}(SO_3)_3)_2Ba_3$:
Ba %	27,44	27,27	27,45

Triphenylbenzoltrisulfosaures Kupfer.

$(C_{24}H_{15}(SO_3)_3)_2Cu_3$.

Das Kupfersalz wurde erhalten durch längeres Digeriren der wässerigen Sulfosäurelösung mit Kupferoxyd.

Es bildet aus verdünntem Alkohol krystallisirt feine, blaue Nadeln, welche bei schwachem Erwärmen Krystallwasser verlieren und gelb werden.

Triphenylbenzoltrisulfosaures Silber.

$C_{24}H_{15}(SO_3Ag)_3$.

Zur Darstellung dieses Salzes löste ich Triphenylbenzoltrisulfosäure in Ammoniak und verjagte dann das überschüssige Ammoniak vorsichtig auf dem Wasserbade.

Zu der so erhaltenen neutral reagirenden Lösung fügte ich einen Ueberschuss von salpetersaurem Silber hinzu. Es fiel das Silbersalz unter Zusatz von wenig Alkohol sogleich aus.

Dasselbe ist äusserst lichtempfindlich und färbt sich rasch in zerstreutem Tageslicht.

Trioxytriphenylbenzol.

$C_{24}H_{15}(OH)_3$.

Im Silbertiegel wurden 20 g Kalihydrat unter geringem Wasserzusatz geschmolzen und darauf 8 g der bei 130° getrockneten Trisulfosäure eingetragen. Unter starkem Aufbrausen verwandelte sich der Tiegelinhalt in eine zähe Masse, die bei längerem Erhitzen unter Umrühren dünnflüssiger wurde und eine hellgelbe Farbe annahm.

Der Inhalt wurde, nachdem das Erhitzen 10 Minuten angedauert hatte, durch Einsetzen des Tiegels in kaltes Wasser abgekühlt. In Wasser löste sich die Reactionsmasse klar auf. Verdünnte Schwefelsäure fällte aus dieser Lösung unter Entwickelung von schwefliger Säure ein zähes Oel, welches sich beim Schütteln zu Klumpen zusammenballte. Dieses Oel konnte durch Ausschütteln mit Aether von der wässerigen Flüssigkeit getrennt werden.

Nach dem Verjagen des Aethers hinterblieb ein zähes Harz, welches durch Trocknen auf dem Wasserbade zu einer festen Masse erstarrte. Diese wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhielt ich das Trioxytriphenylbenzol in kleinen, weissen, glänzenden Nadeln, die sich beim Abfiltriren verfilzten.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Analysenzahlen:

I. 0,2389 g Substanz gaben 0,7084 g CO_2 und 0,1155 g H_2O.

II. 0,2056 g Substanz gaben 0,6087 g CO_2 und 0,0976 g H_2O.

	Gefunden:		Ber. auf
	I.	II.	$C_{24}H_{18}O_3$:
C %	80,86	80,73	81,35
H %	5,37	5,27	5,08

Dieses Trioxytriphenylbenzol ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und verdünntem Alkali. In Wasser ist es völlig unlöslich. Es schmilzt bei 229°.

Monobromtriphenylbenzol.

$C_{24}H_{17}Br$.

Durch Zusammenbringen des in Schwefelkohlenstoff gelösten Triphenylbenzols mit Brom erhielten Engler und Berthold, wie bereits erwähnt, ein Monobromtriphenylbenzol, welches in kleinen Nädelchen aus Alkohol krystallisirte und bei 104° schmolz.

Ich habe durch folgende Darstellungsweise ein Monobromtriphenylbenzol, das von dem obigen verschieden ist, gewonnen.

3 g Triphenylbenzol wurden mit einem geringen Jodzusatze (0,3 g) in Chloroform gelöst und darauf 1,7 g Brom hinzugegeben. Nach kurzer Zeit traten Nebel der Bromwasserstoffsäure auf und die Flüssigkeit erwärmte sich schwach. Zur Beendigung der Reaction wurde das Gemisch 3–4 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten.

Nachdem die Entwickelung von Bromwasserstoff aufgehört hatte, wurde im Scheidetrichter das etwa noch vorhandene Brom sowie das Jod entfernt, indem ich das Gemisch mit Natronlauge heftig durchschüttelte.

Die getrennte, schwach gelb gefärbte Lösung des Bromproductes in Chloroform wurde eingedunstet und es hinterblieb ein gelber harziger Körper, der in der Kälte glasig erhärtete. Derselbe wurde in warmem Ligroïn gelöst und das Lösungsmittel in einer flachen Schale

verjagt. Die schmierigen Nebenproducte zogen sich an den Rand der Schale zurück und ich erhielt das Bromtriphenylbenzol in fast weissen Kryställchen. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurde es rein erhalten, wie die Analyse des bei 80° getrockneten Körpers zeigt:

I. 0,2455 g Substanz gaben 0,6751 g CO_2 und 0,0987 g H_2O.

II. 0,2850 g Substanz gaben 0,1388 g AgBr.

	Gefunden:		Ber. auf
	I.	II.	$C_{24}H_{17}Br$:
C %	74,98	—	74,80
H %	4,50	—	4,42
Br %	—	20,72	20,77

Das Monobromtriphenylbenzol ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem absoluten Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff. Aus der heissen absoluten alkoholischen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in diamantglänzenden, sechsseitigen Täfelchen, die bei 125° schmelzen und über 360° unzersetzt sieden.

Oxydation des Monobromtriphenylbenzols.

Um einen Einblick in die Constitution des Monobromtriphenylbenzols zu gewinnen und die Stellung des eingetretenen Bromatoms aufzuklären, wurde dasselbe der Oxydation unterworfen.

1 g Monobromtriphenylbenzol wurde in Eisessig gelöst und mit der vierfachen Gewichtsmenge krystallisirter Chromsäure, die ebenfalls in Eisessig gelöst war, nach und nach versetzt.

Die Oxydation begann erst beim Erwärmen auf circa 80° und verlief dann unter geringer Wärmezufuhr.

Während dessen trat Entwickelung von Kohlensäure und Brom auf. Letzteres wurde durch die Färbung innerhalb eines aufgesetzten Rohres sichtbar. Um es aber unzweifelhaft nachzuweisen, habe ich das Gemisch von Kohlensäure und Brom in eine Lösung von salpetersaurem Silber in Salpetersäure geleitet. Hierdurch wurde das Brom zu Bromsilber, das sich als Niederschlag abschied.

Nachdem das Oxydationsgemisch eine halbe Stunde auf 80° gehalten worden war, wurde, um die überschüssige Chromsäure zu reduciren, Alkohol hinzugesetzt. Darauf wurde der grösste Theil des Eisessigs weggekocht und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge degerirt. Durch Filtration wurde das entstandene Chromhydroxyd entfernt und aus dem Filtrate durch Säurezusatz eine geringe Menge einer Säure in Flocken abgeschieden.

Dieselbe krystallisirte aus schwach verdünntem Alkohol in hübschen Nädelchen von schwach gelber Farbe. Diese Säure schmolz bei 301° und erwies sich als bromhaltig. Zu einer Analyse war die erhaltene Menge bei weitem unzulänglich.

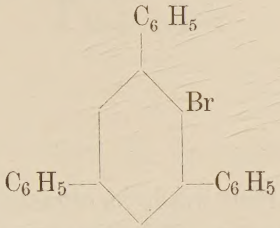
Andere Säuren konnten in dem Filtrate nicht nachgewiesen werden.

Das Auftreten von Brom bei der Oxydation giebt einen sicheren Anhalt zur Bestimmung der Constitution.

Befände sich nämlich das Bromatom in einer der Seitenketten, so könnte kein freies Brom entstehen, sondern, wie aus der Oxydation von Triphenylbenzol hervorgeht, nur Brombenzoesäure, welche durch die geringe angewandte Menge Chromsäure keineswegs oxydirt werden könnte.

Da nun die gefundene Säure mit keiner der bekannten Brombenzoesäuren identisch ist und ausserdem freies Brom auftrat, so kann dieses Brom nur aus dem mittleren Kerne stammen. Es sind aber die drei möglichen Stellungen in diesem Benzolringe symmetrisch und also

gleichwerthig, daher ist die Constitution des Monobrom-triphenylbenzols die folgende:



Vorstehende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin auf Veranlassung und unter specieller Leitung des Herrn Prof. Dr. Liebermann begonnen und zum Theil ausgeführt. Im chemischen Laboratorium der Grossherzogl. Landes-Universität zu Rostock gelangte dieselbe unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. Michaelis zur Vollendung.

Es sei mir vergönnt, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Liebermann und Herrn Prof. Dr. Michaelis, für das vielfach in Rath und That gezeigte Wohlwollen und Interesse an meinen Studien meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seite

Einleitung 5

Entdeckung und Darstellung des Triphenylbenzols. Bildungstheorien, Dampfdichte.

Specieller Theil 11

Oxydation des Triphenylbenzols 11

Dodekahydrotriphenylbenzol 13

Eikosihydrotriphenylbenzol 16

Nitrirung des Triphenylbenzols 17

a-Tetranitrotriphenylbenzol 19

a-Tetramidotriphenylbenzol 20

a-Octacetyltetramidotriphenylbenzol 23

a-Tetramethyltetramidotriphenylbenzol 24

b-Tetranitrotriphenylbenzol 25

Oxydation des b-Tetranitrotriphenylbenzols 26

b-Tetramidotriphenylbenzol 27

Pikrat des Vorigen 29

b-Octacetyltetramidotriphenylbenzol 30

b-Tetramethyltetramidotriphenylbenzol 30

b-Triphenylbenzoltetraphenylsulfoharnstoff 31

Triphenylbenzoldisulfosaures Baryum 32

„ „ Kalium 32

Triphenylbenzoltrisulfosäure 33

Triphenylbenzoltrisulfosaures Baryum 34

„ „ Kupfer 34

„ „ Silber 34

Trioxytriphenylbenzol 35

Monobromtriphenylbenzol 36

Oxydation des Monobromtriphenylbenzols 37